

PATENT BULLETIN OF REPUBLIC OF CHINA
(TRANSLATION)

Patent No.: 562817

Date: 21 November 2003

Invention

Pages: 2

Int. Cl.⁷ : C08F290/06

⁷ C08F2/44

Title of Invention: Curable liquid resin composition

Application No.: 091122386

Filing Date: 27 September 2002

Priority: JP 2001-296789

2001/09/27 Japan

Inventors: TAKASE HIDEAKI

Japan

YAMAGUCHI YOSHIKAZU

Japan

TANABE TAKAYOSHI

Japan

Applicant: JSR CORP.

Japan

JAPAN FINE COATINGS CO. LTD. Japan

Attorney, Agent, or Firm: Chi-Kan Lin

Claims:

1. A curable liquid resin composition comprising: (A) crosslinkable particles prepared by bonding oxide particles of at least one element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, titanium, zinc, germanium, indium, tin, antimony, and cerium to a specific organic compound which comprises a polymerizable unsaturated group and a group shown by the following formula (1), (B) a compound having two or more polymerizable unsaturated groups in the molecule, and (C) at least one organic solvent selected from compounds shown by the following formula (2);



wherein X represents NH, O (oxygen atom), or S (sulfur atom), and Y represents O or S ;



wherein R¹ represents a divalent organic group selected from -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, and -CH(CH₃)CH₂-, R² and R³ represent a hydrogen atom or a monovalent organic group selected from an alkyl group having 1-4 carbon atoms and CH₃CO-, and n is 1 or 2.

2. The curable liquid resin composition according to claim 1, wherein the specific organic compound comprises a group shown by -O-C(=O)-NH- and at least one of the groups shown by -O-C(=S)-NH- and -S-C(=O)-NH-.

3. The curable liquid resin composition according to claim 1, wherein the specific organic compound is a compound having a silanol group or a group which forms a silanol group by hydrolysis.
4. The curable liquid resin composition according to any one of claims 1 to 3, further comprising (D), a polymerization initiator in addition to the components (A), (B), and (C).
5. The curable liquid resin composition according to claim 4, wherein the polymerization initiator (D) is a photoinitiator which comprises at least either an arylketone having a 1-hydroxycyclohexyl group or an arylketone having an N-morpholino group.

中華民國專利公報 [19] [12]

[11]公告編號：562817

[44]中華民國 92年 (2003) 11月 21日

發明

全 2 頁

[51] Int.Cl.⁷ : C08F290/06

⁷ C08F2/44

[54]名稱：可固化之液態樹脂組成物

[21]申請案號：091122386

[22]申請日期：中華民國 91年 (2002) 09月 27日

[30]優先權：[31]2001-296789 [32]2001/09/27 [33]日本

[72]發明人：

高瀨英明 日本

山口佳一 日本

田邊隆喜 日本

[71]申請人：

杰瑟股份有限公司 日本

日本特殊塗料有限公司 日本

[74]代理人：林志剛 先生

1

2

[57]申請專利範圍：

1.一種可固化之液態樹脂組成物，其中包含：(A)將至少一種選自由矽、鋁、鎢、鈦、鋅、鎳、銻、錫、銻、及銻所組成類群的元素之氧化物顆粒，黏合至特定的有機化合物所製備之可交聯的顆粒，該特定的有機化合物內含可聚合的不飽和基團及由下式(1)所示的基團，(B)在分子中具有二或更多可聚合的不飽和基團之化合物，及(C)至少一種由以下式(2)中所示的化合物選出的有機溶劑；

$-X-C(=Y)-NH-$ (1)

其中X代表NH、O(氧原子)、或S(硫原子)，且Y代表O或S；

$R^2-(O-R^1)_n-O-R^3$ (2)

其中R¹代表選自-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、及-CH(CH₃)CH₂-的二價有機基團，R²與R³代表氫原子或選自帶有1-4個碳原子的烷基基團與CH₃CO-的單價有機基團，且n為1或2。

2.如申請專利範圍第1項的可固化之液態樹脂組成物，其中特定的有機化合物包含由-O-C(=O)-NH-所示的基團，及由-O-C(=S)-NH-與-S-C(=O)-NH-所示的基團中的至少一種。

3.如申請專利範圍第1項的可固化之液態樹脂組成物，其中特定的有機化合物，為帶有矽醇基團或由水解矽

(2)

3

醇基團所形成基團之化合物。

- 4.如申請專利範圍第1至3項中任一項的可固化之液態樹脂組成物，其進一步包含(D)，一種除成分(A)、(B)、及(C)之外的聚合起始劑。

4

- 5.如申請專利範圍第4項的可固化之液態樹脂組成物，其中聚合起始劑(D)為一種光起始劑，其中至少包含帶有1-羥基環己基基團的芳基酮或帶有N-嗎福啉基基團的芳基酮。

Curable liquid resin composition

Publication number: TW562817 (B)

Publication date: 2003-11-21

Inventor(s): TAKASE HIDEAKI [JP]; YAMAGUCHI YOSHIKAZU [JP];
TANABE TAKAYOSHI [JP]

Applicant(s): JSR CORP [JP]; JAPAN FINE COATINGS CO LTD [JP]

Classification:

- international: C08F2/54; C08F220/34; C09D4/00; C09D183/08; C08F2/46;
C08F220/00; C09D4/00; C09D183/08; (IPC1-
7): C08F290/06; C08F2/44

- European: C09D4/00

Application number: TW20020122386 20020927

Priority number(s): JP20010296789 20010927

Also published as:

 WO03027191 (A2)
 WO03027191 (A3)
 US2005070623 (A1)
 US7084187 (B2)
 JP2003105034 (A)

Abstract of TW 562817 (B)

To provide a radiation-sensitive curable liquid resin composition having excellent applicability and capable of producing a film excelling in hardness, scratch resistance, adhesion, transparency, and appearance of the surface of the film. A curable liquid resin composition comprising: (A) particles prepared by bonding at least one oxide of an element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, titanium, zinc, germanium, indium, tin, antimony, and cerium to a specific organic compound which comprises a polymerizable unsaturated group and a group shown by -X-C(=Y)-NH- (wherein X is NH, O, or S, and Y is O or S), and preferably a silanol group, (B) a compound having two or more polymerizable unsaturated groups in the molecule, (C) a specific alkylene glycol organic solvent, and preferably (D) a polymerization initiator.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



US 20050070623A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2005/0070623 A1**
Takase et al. (43) **Pub. Date: Mar. 31, 2005**(54) **CURABLE LIQUID RESIN COMPOSITION**(52) **U.S. Cl. 522/6**(76) **Inventors:** Hideaki Takase, Ibaraki (JP);
Yoshikazu Yamaguchi, Ibaraki (JP);
Takayoshi Tanabe, Umezono (JP)(57) **ABSTRACT****Correspondence Address:**
PILLSBURY WINTHROP, LLP
P.O. BOX 10500
MCLEAN, VA 22102 (US)

To provide a radiation-sensitive curable liquid resin composition having excellent applicability and capable of producing a film excelling in hardness, scratch resistance, adhesion, transparency, and appearance of the surface of the film.

(21) **Appl. No.: 10/488,472**

A curable liquid resin composition comprising: (A) particles prepared by bonding at least one oxide of an element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, titanium, zinc, germanium, indium, tin, antimony, and cerium to a specific organic compound which comprises a polymerizable unsaturated group and a group shown by $-X-C(=Y)-NH-$ (wherein X is NH, O, or S, and Y is O or S), and preferably a silanol group, (B) a compound having two or more polymerizable unsaturated groups in the molecule, (C) a specific alkylene glycol organic solvent, and preferably (D) a polymerization initiator.

(22) **PCT Filed: Sep. 26, 2002**(86) **PCT No.: PCT/NL02/00623**(30) **Foreign Application Priority Data****Sep. 27, 2001 (JP) 2001-296789****Publication Classification**(51) **Int. Cl.⁷ C08G 2/00**

PREFERRED EMBODIMENT OF THE INVENTION

[0015] A resin composition of the present invention comprises (A) crosslinkable particles prepared by bonding oxide particles of a specific element to an organic compound having a specific group, (B) a compound having two or more polymerizable unsaturated groups in the molecule, (C) an organic solvent having a specific structure, and, optionally, (D) a polymerization initiator.

[0016] Each component of the curable liquid resin composition of the present invention is described below in detail.

[0017] 1. Crosslinkable Particles (A)

[0018] The crosslinkable particles (A) used in the present invention are produced by bonding (A1) oxide particles of at least one element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, titanium, zinc, germanium, indium, tin, antimony, and cerium, to (A2) a specific organic compound having (A21) a polymerizable unsaturated group and (A22) a group shown by the above formula (1).

[0019] (1) Oxide Particles (A1)

[0020] The oxide particles used in the present invention are particles of an oxide of at least one element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, titanium, zinc, germanium, indium, tin, antimony, and cerium from the viewpoint of colorlessness of a cured film of the resulting curable liquid resin composition.

[0021] As examples of these oxides, silica, alumina, zirconia, titania, zinc oxide, germanium oxide, indium oxide, tin oxide, indium-tin oxide (ITO), antimony oxide, and cerium oxide can be given. Of these, silica, alumina, zirconia, and antimony oxide are preferable from the viewpoint of high hardness. These oxide particles may be used either individually or in combination of two or more. The oxide particles of these elements are preferably in the form of powder or a solvent dispersion sol. If the oxide particles are in the form of a solvent dispersion sol, an organic solvent is preferably used as a dispersion medium in view of miscibility and dispersibility in other components.

[0022] As examples of the organic solvent, alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, butanol, and octanol; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and cyclohexanone; esters such as ethyl acetate, butyl acetate, ethyl lactate, and γ -butyrolactone; ethers such as ethylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol monobutyl ether; aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, and xylene; and amides such as dimethylformamide, dimethylacetamide, and N-methylpyrrolidone can be given. Of these, methanol, isopropanol, butanol, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, toluene, and xylene are preferable.

[0023] The number average particle diameter of the oxide particles is preferably from 0.001 to 2 μm , still more preferably from 0.001 to 0.2 μm , and particularly preferably from 0.001 μm to 0.1 μm . If the number average particle diameter is more than 2 μm , transparency of the resulting cured product may be decreased or the surface conditions of the film may be impaired. Various surfactants or amines may be added to the solvent in order to improve dispersibility of the particles.

[0024] As examples of commercially available products of silicon oxide particles (silica particles, for example), colloidal silica such as Methanol Silica Sol, IPA-ST, MEK-ST, NBA-ST, XBA-ST, DMAC-ST, ST-UP, ST-OP, ST-20, ST-40, ST-C, ST-N, ST-O, ST-50, ST-OL (manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd.), and the like can be given. As examples of commercially available products of powdered silica, AEROSIL 130, AEROSIL 300, AEROSIL 380, AEROSIL TT600, and AEROSIL OX50 (manufactured by Japan Aerosil Co., Ltd.), Sildex H31, H32, H51, H52, H121, H122 (manufactured by Asahi Glass Co., Ltd.), E220A, E220 (manufactured by Nippon Silica Industrial Co., Ltd.), SYLYSIA 470 (manufactured by Fuji Silysia Chemical Co., Ltd.), SG Flake (manufactured by Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), and the like can be given.

[0025] As examples of other commercially available products, aqueous dispersion of alumina such as Alumina Sol-100, 200, 520 (manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd.); isopropanol dispersion of alumina such as AS-150I (manufactured by Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.); toluene dispersion of alumina such as AS-150T (manufactured by Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.); aqueous dispersion of zinc antimonate powder such as Celnax (manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd.); powder and solvent dispersion of alumina, titanium oxide, tin oxide, indium oxide, zinc oxide such as Nano Tek (manufactured by C.I. Kasei Co., Ltd.); aqueous dispersion sol of antimony doped tin oxide such as SN-100D (manufactured by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.); ITO powder such as a product manufactured by Mitsubishi Material Co., Ltd.; aqueous dispersion of cerium oxide such as Needral (manufactured by Taki Chemical Co., Ltd.), and the like can be given.

[0026] The shape of the oxide particles is globular, hollow, porous, rod, plate, fibrous, or amorphous. Of these, a globular shape is preferable. The specific surface area of the oxide particles (measured by a BET method using nitrogen) is preferably from 10 to 1000 m^2/g , and still more preferably 100 to 500 m^2/g . The oxide particles may be used in the form of dry powder or a dispersion in water or an organic solvent. For example, a dispersion liquid of fine oxide particles known in the art as a solvent dispersion sol of the above oxides may be used. Use of a solvent dispersion sol of the oxide is particularly preferable if high transparency is necessary for the cured product.

[0027] (2) Specific Organic Compound (A2)

[0028] The specific organic compound used in the present invention has the polymerizable unsaturated group (A21) and the group (A22) shown by the above formula (1) in the molecule. The specific organic compound preferably has a silanol group (A23) or a group (A24) which forms a silanol group by hydrolysis in the molecule.

[0029] The specific organic compound (A2) bonds to the oxide particles (A1) at a site other than the polymerizable unsaturated group (A21), and preferably at the silanol group (A23) to form the crosslinkable particles (A). The polymerizable unsaturated group (A21) in the particles provide crosslinking properties to the particles.

[0030] (2-1) Polymerizable Unsaturated Group (A21)

[0031] There are no specific limitations to the polymerizable unsaturated group included in the specific organic

unsaturated group, a group $[-O-C(=O)-NH-]$, and an isocyanate group in the molecule by reacting a polyisocyanate compound with a hydroxyl group-containing polymerizable unsaturated compound, and reacting the intermediate compound with mercaptoalkoxysilane, thereby causing mercaptoalkoxysilane to bond via the group $[-S-C(=O)-NH-]$, or the like. Of these two methods, the method (a) is preferred because a decrease in the polymerizable unsaturated group due to the Michael addition reaction does not occur.

[0046] As examples of alkoxyisilane capable of forming the group $[-S-C(=O)-NH-]$ by the reaction with an isocyanate group in the synthesis of the compound shown by the above formula (3), compounds having at least one alkoxyisilyl group and at least one mercapto group in the molecule can be given. As examples of mercaptoalkoxyisilane, mercaptopropyltrimethoxysilane, mercaptopropyltriethoxysilane, mercaptopropylmethyldiethoxysilane, mercaptopropyldimethoxymethylsilane, mercaptopropylmethoxydimethylsilane, mercaptopropyltriethoxysilane, mercaptopropyltributoxysilane, and the like can be given. Of these, mercaptopropyltrimethoxysilane and mercaptopropyltriethoxysilane are preferable. An addition compound of an amino-substituted alkoxyisilane and an epoxy group-substituted mercaptan or an addition compound of epoxysilane and α,ω -dimercapto compound may also be used.

[0047] The polyisocyanate compound used for synthesizing the specific organic compound may be selected from polyisocyanate compounds consisting of a linear saturated hydrocarbon, cyclic saturated hydrocarbon, or aromatic hydrocarbon.

[0048] As examples of such a polyisocyanate compound, 2,4-tolylene diisocyanate, 2,6-tolylene diisocyanate, 1,3-xylylene diisocyanate, 1,4-xylylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 3,3'-dimethylphenylene diisocyanate, 4,4'-biphenylene diisocyanate, 1,6-hexane diisocyanate, isophorone diisocyanate, methylenebis(4-cyclohexylisocyanate), 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, bis(2-isocyanatethyl)fumarate, 6-isopropyl-1,3-phenyl diisocyanate, 4-diphenylpropane diisocyanate, lysine diisocyanate, hydrogenated diphenylmethane diisocyanate, 1,3-bis(isocyanatemethyl) cyclohexane, tetramethylxylylene diisocyanate, 2,5(or 6)-bis(isocyanatemethyl)-bicyclo[2.2.1]heptane, and the like can be given. Of these, 2,4-tolylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, methylenebis(4-cyclohexylisocyanate), 1,3-bis(isocyanatemethyl)cyclohexane, and the like are preferable. These compounds may be used either individually or in combination of two or more.

[0049] As examples of the active hydrogen-containing polymerizable unsaturated compound which can be bonded via the group $[-O-C(=O)-NH-]$ by the addition reaction with the polyisocyanate compound used in the synthesis of the specific organic compound, compounds having at least one active hydrogen atom which can form the group $[-O-C(=O)-NH-]$ by the addition reaction with an isocyanate group and at least one polymerizable unsaturated group in the molecule can be given.

[0050] As examples of the active hydrogen-containing polymerizable unsaturated compound, 2-hydroxyethyl-

(meth)acrylate, 2-hydroxypropyl(meth)acrylate, 2-hydroxybutyl(meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenyloxypropyl(meth)acrylate, 1,4-butanediol mono(meth)acrylate, 2-hydroxyalkyl(meth)acryloyl phosphate, 4-hydroxycyclohexyl(meth)acrylate, 1,6-hexanediol mono(meth)acrylate, neopentyl glycol mono(meth)acrylate, trimethylolpropane di(meth)acrylate, trimethylolthane di(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, dipentaerythritol penta(meth)acrylate, and the like can be given. A compound obtained by the addition reaction of a glycidyl group-containing compound such as alkyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, or glycidyl(meth)acrylate and (meth)acrylic acid may also be used. Of these compounds, 2-hydroxyethyl(meth)acrylate, 2-hydroxypropyl(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, and the like are preferable.

[0051] These compounds may be used either individually or in combination of two or more.

[0052] (3) Preparation of Crosslinkable Particles (A)

[0053] There are no specific limitations to the method for preparing the crosslinkable particles (A) used in the present invention. For example, a method of reacting the oxide particles with the specific organic compound can be given. The oxide particles contain moisture on the surface of the particles as adsorbed water under usual storage conditions. It is estimated that a component which reacts with the silanol group-forming compound such as a hydroxide, hydrate, or the like is present at least on the surface of the oxide particles. Therefore, the crosslinkable particles (A) can be prepared by mixing the silanol group-forming compound and oxide particles and heating the mixture while stirring. The reaction is preferably carried out in the presence of water in order to efficiently cause the silanol group-forming site of the specific organic compound to bond to the oxide particles. However, water need not be present if the specific organic compound has a silanol group. Therefore, the crosslinkable particles (A) may be prepared by a method including at least an operation of mixing the oxide particles and the specific organic compound.

[0054] The method for preparing the crosslinkable particles (A) is described below in detail.

[0055] The amount of the specific organic compound bonded to the oxide particles in the crosslinkable particles (A) is preferably 0.01 wt % or more, still more preferably 0.1 wt % or more, and particularly preferably 1 wt % or more for 100 wt % of the crosslinkable particles (A) (oxide particles and specific organic compound in total). If the amount of the specific organic compound bonded to the oxide particles is less than 0.01 wt %, dispersibility of the crosslinkable particles (A) in the composition may be insufficient, whereby the resulting cured product has insufficient transparency and scratch resistance. The content of the oxide particles in the raw materials in the preparation of the crosslinkable particles (A) is preferably 5-99 wt %, and more preferably 10-98 wt %.

[0056] The method for preparing the crosslinkable particles (A) is described below in more detail taking the alkoxyisilyl group-containing compound (alkoxyisilane compound) shown by the above formula (3) as an example of the silanol group-forming compound.

[0057] The amount of water consumed during hydrolysis of the alkoxyisilane compound in the preparation of the

ta(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, and ditrimethylolpropane tetra(meth)acrylate are preferable.

[0070] As examples of vinyl compounds, divinylbenzene, ethylene glycol divinyl ether, diethylene glycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, and the like can be given.

[0071] As examples of commercially available products of the compound (B), Aronix M-400, M-408, M-450, M-305, M-309, M-310, M-315, M-320, M-350, M-360, M-208, M-210, M-215, M-220, M-225, M-233, M-240, M-245, M-260, M-270, M-1100, M-1200, M-1210, M-1310, M-1600, M-221, M-203, TO-924, TO-1270, TO-1231, TO-595, TO-756, TO-1231, TO-1343, TO-902, TO-904, TO-905, TO-1330 (manufactured by Toagosei Co., Ltd.); KAYARAD D-310, D-330, DPHA, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, SR-295, SR-355, SR-399E, SR-494, SR-9041, SR-368, SR-415, SR-444, SR-454, SR-492, SR-499, SR-502, SR-9020, SR-9035, SR-111, SR-212, SR-213, SR-230, SR-259, SR-268, SR-272, SR-344, SR-349, SR-601, SR-602, SR-610, SR-9003, PET-30, T-1420, GPO-303, TC-120S, HDDA, NPGDA, TPGDA, PEG400DA, MANDA, HX-220, HX-620, R-551, R-712, R-167, R-526, R-551, R-712, R-604, R-684, TMPTA, THE-330, TPA-320, TPA-330, KS-HDDA, KS-TPGDA, KS-TMPTA (manufactured by Nippon Kayaku Co., Ltd.); Light Acrylate PE-4A, DPE-6A, DTMP-4A (manufactured by Kyoeisha Chemical Co., Ltd.); and the like can be given.

[0072] The amount of the compound (B) used in the present invention is preferably from 10 to 95 wt %, and more preferably from 30 to 90 wt % for 100 wt % of the composition (crosslinkable particles (A) and compound (B) in total). If the amount is less than 10 wt %, hardness of the resulting cured product may be insufficient. If the amount exceeds 95 wt %, the cured product may curl to a large extent, whereby problems may occur after forming the film. In addition to the compound (B), a compound having one polymerizable unsaturated group in the molecule may optionally be used in the composition of the present invention.

[0073] 3. Organic Solvent (C)

[0074] The organic solvent (C) used in the present invention is a compound shown by the above formula (2).

[0075] As examples of such a solvent, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monopropyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, ethylene glycol diethyl ether, ethylene glycol dipropyl ether, ethylene glycol dibutyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monopropyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol dipropyl ether, diethylene glycol dibutyl ether, ethylene glycol methyl ether acetate, ethylene glycol ethyl ether acetate, ethylene glycol propyl ether acetate, ethylene glycol butyl ether acetate, diethylene glycol methyl ether acetate, diethylene glycol ethyl ether acetate, diethylene glycol propyl ether acetate, diethylene glycol butyl ether acetate, ethylene glycol diacetate, diethylene glycol diacetate, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monopropyl ether, propylene

glycol monobutyl ether, propylene glycol dimethyl ether, propylene glycol diethyl ether, propylene glycol dipropyl ether, propylene glycol dibutyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monoethyl ether, dipropylene glycol monopropyl ether, dipropylene glycol monobutyl ether, dipropylene glycol dimethyl ether, dipropylene glycol diethyl ether, dipropylene glycol dipropyl ether, dipropylene glycol dibutyl ether, propylene glycol methyl ether acetate, propylene glycol ethyl ether acetate, propylene glycol propyl ether acetate, propylene glycol butyl ether acetate, dipropylene glycol methyl ether acetate, dipropylene glycol ethyl ether acetate, dipropylene glycol propyl ether acetate, dipropylene glycol butyl ether acetate, propylene glycol diacetate, dipropylene glycol diacetate, 3-methoxy-1-propanol, 3-ethoxy-1-propanol, 3-propoxy-1-propanol, and the like can be given. Of these, ethylene glycol monopropyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monopropyl ether, propylene glycol monobutyl ether, propylene glycol methyl ether acetate, propylene glycol ethyl ether acetate, and propylene glycol propyl ether acetate are preferable. These compounds may be used either individually or in combination of two or more.

[0076] The amount of the organic solvent (C) used in the curable liquid resin composition is preferably from 5 to 9900 parts by weight, still more preferably from 20 to 2000 parts by weight, and particularly preferably from 25 to 1000 parts by weight for 100 parts by weight of the composition (crosslinkable particles (A) and compound (B) in total). If the amount is less than 5 parts by weight, appearance of the film may be impaired. If the amount exceeds 9900 parts by weight, the thickness of the film may be insufficient.

[0077] 4. Polymerization Initiator (D)

[0078] In addition to the crosslinkable particles (A), the compound (B), and the organic solvent (C), the polymerization initiator (D) may optionally be added to the curable liquid resin composition of the present invention. A method of curing the composition of the present invention including the use of the polymerization initiator (D) is described below.

[0079] The composition of the present invention is cured by application of heat and/or radiation. In the case of curing the composition by application of heat, an electric heater, infrared ray lamp, hot blast, or the like may be used as a heat source. In the case of curing the composition by application of radiation, there are no specific limitations to the source of radiation insofar as the composition can be cured in a short period of time after application. As an infrared ray source, a lamp, resistance heating plate, laser, and the like can be given. As a visible ray source, sunlight, a lamp, fluorescent lamp, laser, and the like can be given. As an ultraviolet ray source, a mercury lamp, halide lamp, laser, and the like can be given. As an electron beam source, a system of utilizing thermoelectrons produced by a commercially available tungsten filament, a cold cathode method generating electron beams by passing a high voltage pulse through a metal, and a secondary electron method which utilizes secondary electrons produced by collision of ionized gaseous molecules and a metal electrode can be given. As a source of α -rays, β -rays, and γ -rays, fissionable substances such as Co^{60} can be given. As the source of γ -rays, a vacuum tube in

such as urethane (meth)acrylate, vinyl ether, propenyl ether, and maleic acid derivatives, polyamide, polyimide, polyamideimide, polyurethane, polybutadiene, chloroprene, polyether, polyester, pentadiene derivatives, styrene/butadiene/styrene block copolymer, styrene/ethylene/butene/styrene block copolymer, styrene/isoprene/styrene block copolymer, petroleum resins, xylene resin, ketone resin, fluorine-containing oligomer, silicone oligomer, and polysulfide oligomer, and the like can be given.

[0098] The curable liquid resin composition of the present invention is suitable as a coating material. As examples of substrates to which the composition is applied, plastics (polycarbonate, polymethacrylate, polystyrene, polyester, polyolefin, epoxy, melamine, triacetyl cellulose, ABS resin, AS resin, norbornene resin, etc.), metals, wood, paper, glass, slates, and the like can be given. The substrate may be in the shape of a plate, film, or three-dimensional formed product. As a coating method, conventional coating methods such as dip coating, spray coating, flow coating, shower coating, roll coating, spin coating, and brush coating may be employed. The thickness of the film after drying and curing is usually from 0.1 to 400 μm , and preferably from 1 to 200 μm .

[0099] The curable liquid resin composition of the present invention may be diluted with a solvent in order to adjust the thickness of the film. In the case where the curable liquid resin composition is used as a coating material, viscosity of the composition is usually from 0.1 to 50,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$., and preferably from 0.5 to 10,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$.

[0100] A cured product is obtained by applying the curable liquid resin composition of the present invention to various substrates such as a plastic substrate and curing the composition. Specifically, the cured product is obtained as a coated formed product by applying the composition to the substrate, drying volatile components at a temperature preferably from 20 to 200 $^\circ\text{C}$., and curing the composition by application of heat and/or radiation. Curing by application of heat is preferably performed at 40-150 $^\circ\text{C}$. for 10 seconds to 24 hours. As radiation, use of ultraviolet rays or electron beams is preferable. The dose of ultraviolet rays is preferably from 0.01-10 J/cm^2 , and still more preferably from 0.1 to 2 J/cm^2 . Preferable irradiation conditions for electron beams are at an applied voltage of 10-300 KV, an electron density of 0.02-0.30 mA/cm^2 and a dose of 1-10 Mrad.

[0101] The cured product of the curable liquid resin composition of the present invention excels in hardness, scratch resistance, adhesion, transparency, and appearance of the film. Therefore, the cured product is suitable for use as a protective coating material to prevent scratches or stains on plastic optical parts, optical disks such as a CD and DVD, touch panels, film-type liquid crystal elements, plastic containers, or flooring materials, wall materials, and artificial marbles which are used for architectural interior finish; an adhesive and a sealing material for various substrates; vehicles for printing ink; and the like. The cured product is particularly suitably used for various plastic films for optics such as optical disks such as CD and DVD, liquid crystal elements, and the surface of a PDP, for which a scratch prevention protective coating excelling in transparency is demanded.

EXAMPLES

[0102] The present invention is described below in more detail by examples. However, the present invention is not

limited to the examples. In the examples, "part" and "%" respectively refer to "part by weight" and "wt %" unless otherwise indicated.

[0103] In the present invention, "solid content" refers to the content of components after removing volatile components such as a solvent from the composition. Specifically, the solid content refers to the content of a residue (nonvolatile components) obtained by drying the composition on a hot plate at 120 $^\circ\text{C}$. for one hour.

[0104] Synthesis of Organic Compound (A2)

Synthesis Example 1

[0105] 20.6 parts of isophorone diisocyanate was added dropwise to a solution of 7.8 parts of mercaptopropyltrimethoxysilane and 0.2 part of dibutyltin dilaurate while stirring at 50 $^\circ\text{C}$. for one hour in dry air. The mixture was stirred at 60 $^\circ\text{C}$. for three hours. After the addition of 71.4 parts of pentaerythritol triacrylate dropwise to the mixture at 30 $^\circ\text{C}$. for one hour, the mixture was stirred at 60 $^\circ\text{C}$. for three hours to obtain an organic compound (A2-1). In an infrared absorption spectrum of the product, the absorption peak at 2550 cm^{-1} characteristic to a mercapto group and the absorption peak at 2260 cm^{-1} characteristic to an isocyanate group in the raw material disappeared, and the absorption peak at 1660 cm^{-1} characteristic to a $[-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$ group and a $[-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$ group and the absorption peak at 1720 cm^{-1} characteristic to an acryloyl group appeared. This indicates that an organic compound having an acryloyl group, $[-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$ group, and $[-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$ group as polymerizable unsaturated groups was produced.

[0106] Preparation of Crosslinkable Particles (A)

Preparation Example 1

[0107] A mixture of 8.7 parts of the organic compound (A2-1) synthesized in Synthesis Example 1, 91.3 parts of methyl ethyl ketone silica sol (MEK-ST, manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd., number average particle diameter: 0.022 μm , silica concentration: 30%), 0.2 part of isopropanol, and 0.1 part of ion exchanged water was stirred at 80 $^\circ\text{C}$. for three hours in a nitrogen stream. After the addition of 1.4 parts of methyl orthoformate, the mixture was stirred at 80 $^\circ\text{C}$. for one hour to obtain a colorless transparent dispersion liquid of crosslinkable particles (A-1). 2 g of the dispersion liquid was weighed on an aluminum dish and dried at 120 $^\circ\text{C}$. for one hour on a hot plate. The solid content determined by weighing the dried product was 35%.

Preparation Example 2

[0108] A mixture of 8.2 parts of the organic compound (A2-1) synthesized in Synthesis Example 1, 91.8 parts of methyl ethyl ketone zirconia sol (number average particle diameter: 0.01 μm , zirconia concentration: 30%), and 0.1 part of ion-exchanged water was stirred at 60 $^\circ\text{C}$. for three hours. After the addition of 1.3 parts of methyl orthoformate, the mixture was stirred at 60 $^\circ\text{C}$. for one hour to obtain a dispersion liquid of crosslinkable particles (A-2). The solid content of the dispersion liquid determined in the same manner as in Preparation Example 1 was 35%.

Preparation Example 3

[0109] A mixture of 8.2 parts of the organic compound (A2-1) synthesized in Synthesis Example 1, 91.8 parts of

manner as in Example 1. As a result, the solid content was 51% and the solvent was contained in an amount of 96 parts. The solvent contained only propylene glycol methyl ether acetate.

Comparative Example 1

[0121] A curable liquid resin composition was prepared in the same manner as in Example 1 except for using toluene as an organic solvent instead of propylene glycol monomethyl ether. The solid content of the composition and the solvent and the weight ratio of the solvent were determined in the same manner as in Example 1. As a result, the solid content was 50% and the solvent was contained in an amount of 100 parts. The solvent was determined by analysis in the same manner as in Example 1. As a result, toluene and methyl ethyl ketone were present at a weight ratio of 90:10. The amount of toluene and methyl ethyl ketone in the composition calculated from the results was 90 parts by weight and 10 parts by weight, respectively.

Comparative Example 2

[0122] A curable liquid resin composition was prepared in the same manner as in Example 2 except for using 2-octanone as an organic solvent instead of ethylene glycol monobutyl ether. The solid content of the composition and the solvent and the weight ratio of the solvent were determined in the same manner as in Example 1. As a result, the solid content was 51% and the solvent was contained in an amount of 96 parts. The solvent was determined by analysis in the same manner as in Example 1. As a result, methyl ethyl ketone and 2-octanone were present at a weight ratio of 5:95. The amount of methyl ethyl ketone and 2-octanone in the composition calculated from the results was 5 parts by weight and 91 parts by weight, respectively.

Comparative Example 3

[0123] A curable liquid resin composition was prepared in the same manner as in Example 2 except for using cyclohexanone as an organic solvent instead of ethylene glycol monobutyl ether. The solid content of the composition and the solvent and the weight ratio of the solvent were determined in the same manner as in Example 1. As a result, the solid content was 51% and the solvent was contained in an amount of 96 parts. The solvent was determined by analysis in the same manner as in Example 1. As a result, methyl ethyl ketone and cyclohexanone were present at a weight ratio of 5:95. The amount of methyl ethyl ketone and cyclohexanone in the composition calculated from the results was 5 parts by weight and 91 parts by weight, respectively.

[0124] Evaluation of Cured Product

[0125] In order to demonstrate the effects of the composition of the present invention, a cured product obtained by applying the composition, drying the applied composition, and irradiating the dried product was evaluated. The evaluation methods are described below. The evaluation results are shown in Table 2.

[0126] 1. Conditions for Application, Drying, and Curing

[0127] In Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 3 shown in Table 2, the composition was applied to a substrate using a bar coater so that the thickness was 10 μm after drying, dried at 80° C. for three minutes in a hot blast oven, irradiated at a dose of 1 J/cm² using a conveyor-type mercury lamp, and stored at 25° C. for 24 hours before the

evaluation. The application conditions for a wind ripple pattern test and a streak test are described later.

[0128] 2. Substrate

[0129] A glass plate was used in a pencil hardness test. A polyethyleneterephthalate (PET) film with a thickness of 188 μm was used in evaluation of steel wool scratch resistance, adhesion, the wind ripple test, and the streak test.

[0130] 3. Evaluation Method

[0131] Pencil Hardness:

[0132] A film cured on a glass substrate was evaluated according to JIS K5400.

[0133] Adhesion (%):

[0134] According to a cellophane tape cross-cut peeling test described in JIS K5400, adhesion was evaluated by the percentage of the number of 1×1 mm squares remaining among 100 squares.

[0135] Steel Wool (SW) Scratch Resistance:

[0136] A Gakushin-type abrasion resistance tester (manufactured by Tester Sangyo Co., Ltd.) was reciprocated on a film 30 times using #0000 steel wool to which a load of 500 g was applied. SW scratch resistance was evaluated by observing scratch conditions on the surface of the film with the naked eye. A case where no scratch was observed was evaluated as "Good", a case where 1-10 scratches were observed was evaluated as "Fair", and a case where more than 10 scratches were observed was evaluated as "Bad".

[0137] Transparency:

[0138] Transparency was evaluated by naked eye observation. Transparency was evaluated as "Good" or "Bad".

[0139] Film Uniformity Test:

[0140] 4 cc of the curable liquid resin composition was applied dropwise to a silicon wafer (six inches) while rotating the wafer at 50 rpm. The composition was applied at 700 rpm for 20 seconds and dried at 80° C. for three minutes in a hot blast oven. The dried product was irradiated at a dose of 1 J/cm² using a conveyor-type mercury lamp to obtain a cured film. The degree of unevenness of the film was observed with the naked eye. A case where reflection of light on the surface of the film was uniform and no abnormalities were observed in the film was evaluated as "Good", and a case where reflection of light on the surface of the film was nonuniform and an interference pattern was observed or a case where one or more foreign materials were present on the film or abnormalities such as uneven coating or crawling were observed was evaluated as "Bad".

[0141] Wind Ripple Pattern Test:

[0142] The curable liquid resin composition was applied to a PET film using a bar coater so that the thickness after drying was 10 μm . A current of air was blown against the surface of the applied composition for two minutes using a cooling fan (velocity: 5 m/sec.). After drying the composition at 80° C. for three minutes in a hot blast oven, the composition was irradiated at a dose of 1 J/cm² using a conveyor-type mercury lamp to obtain a cured film. The degree of unevenness of the film was observed with the naked eye. A case where reflection of light on the surface of the film was uniform and no abnormalities were observed in the film was evaluated as "Good", and a case where reflection of light on the surface of the film was nonuniform or a case where one or more foreign materials were present on

4. The curable liquid resin composition according to any one of claim 1, further comprising (D) a polymerization initiator in addition to the components (A), (B), and (C).

5. The curable liquid resin composition according to claim 4, wherein the polymerization initiator (D) is a photoinitiator

which comprises at least either an arylketone having a 1-hydroxycyclohexyl group or an arylketone having an N-morpholino group.

* * * * *

申請日期	91 年 9 月 27 日
案 號	91122386
類 別	C08F290/06, C08F2/44

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

562817

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	可固化之液態樹脂組成物
	英 文	Curable liquid resin composition
二、發明 創作人	姓 名	(1) 高瀬英明 Takase, Hideaki (2) 山口佳一 Yamaguchi, Yoshikazu (3) 田辺隆喜 Tanabe, Takayoshi
	國 籍	(1) 日本茨城縣筑波市梅園2-15-2-301 2-15-2-301 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-0045, Japan
	住、居所	(2) 日本茨城縣土浦市川口2-13-28-511 2-13-28-511 Kawaguchi Tsuchiura, Ibaraki 300-0033, Japan (3) 日本茨城縣筑波市梅園二-一八-三三-M二-一 2-18-33-M2-1 Umezono Tsukuba, Ibaraki 305-0045, Japan
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 杰瑟股份有限公司 JSR Corporation (2) 日本特殊塗料有限公司 Japan Fine Coatings Co., Ltd.
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本東京都中央區築地2-11-24 JSR Building, 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo 104-8410, Japan (2) 日本東京都中央區築地2-11-24 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo 104-8410, Japan
	代 表 人 姓 名	(1) 鴨志田洋一 Kamoshida, Yoichi (2) 五十嵐勝利 Igarashi, Katsutoshi

裝

訂

線

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☐有 ☐無主張優先權

日本 2001 年 9 月 27 日 2001-296789 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 可固化之液態樹脂組成物)

目的

本發明提供一種輻射線可固化之液態樹脂組成物，其具有卓越的可施用性，且所產生的薄膜具有絕佳的硬度、刮痕抗性、黏著性、透明度、及薄膜表面外觀。

配製溶液的方法

一種可固化之液態樹脂組成物，其中包含：(A)可經由將至少一種選自由矽、鋁、鎢、鈦、鋅、鎢、錫、銻、及銻所組成類群的元素之氧化物，黏合至一種特定的有機化合物所製備之顆粒，該有機化合物中包含可聚合的不飽和基團與由 $-X-C(=Y)-NH-$ 所示的基團(其中 X 為 NH、O、或 S，且 Y 為 O 或 S)，且較佳者為矽醇基團，(B)在分子中具有二或更多可聚合的不飽和基團之化合物，(C)特定的伸烷基二醇有機溶劑，及較佳者(D)聚合起始劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: CURABLE LIQUID RESIN COMPOSITION)OBJECT

To provide a radiation-sensitive curable liquid resin composition having excellent applicability and capable of producing a film excelling in hardness, scratch resistance, adhesion, transparency, and appearance of the surface of the film.

Means for the Solution

A curable liquid resin composition comprising:
(A) particles prepared by bonding at least one oxide of an element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, titanium, zinc, germanium, indium, tin, antimony, and cerium to a specific organic compound which comprises a polymerizable unsaturated group and a group shown by $-X-C(=Y)-NH-$ (wherein X is NH, O, or S, and Y is O or S), and preferably a silanol group, (B) a compound having two or more polymerizable unsaturated groups in the molecule, (C) a specific alkylene glycol organic solvent, and preferably (D) a polymerization initiator.

訂

線

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係關於一種能展現薄膜成形性能的可固化之液態樹脂組成物。本發明亦關於一種能經由施加熱或輻射線而硬化的可固化之液態樹脂組成物。更特別地，本發明係關於一種樹脂組成物，其可展現卓越的可施用性及薄膜成形性能，且能形成薄膜而該薄膜具有絕佳的硬度、刮痕抗性、黏著性、透明度、及在各種類型基材表面上之外觀，該類基材如聚酯(聚對酞酸乙二醇酯及聚對酞酸丁二醇酯)、塑膠(聚碳酸酯、三乙醯基纖維素、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚烯烴、環氧基、三聚氰胺、ABS 樹脂、AS 樹脂、原冰片烯樹脂)、金屬、木材、紙、玻璃、及石板。本發明可固化之液態樹脂組成物適合作為保護塗層材料，以預防在下列物品上的刮痕或沾污：塑膠光學零件、光碟如 CD 及 DVD、觸板、薄膜型液晶元件、塑膠容器、地板材料、壁材料、及作為內部建築最終裝飾的人造大理石，及其類似者。此種可固化之液態樹脂組成物可用作為基材之膠黏劑與密封材料，及油墨之載劑材料。

先前技藝

近年來，須要一種樹脂組成物，能夠展現卓越的可施用性且能形成具有絕佳硬度、刮痕抗性、黏著性、透明度、及外觀的薄膜，以作為預防在各種基材表面上形成刮痕或沾污的保護塗層材料。為改良刮痕抗性，已提出各種類型之使用膠體二氧化矽作為成分顆粒的材料。例如，

五、發明說明 (2)

USP 3,451,838 及 USP 2,404,357 揭示作為熱可硬化的塗層材料之各種組成物，其中包含以烷氧基矽烷的水解產物與膠體二氧化矽作為主要的成分。日本專利公告 No.21815/1987 揭示使用作為光可硬化的塗層材料之組成物，內含丙烯酸酯及經以甲基丙稀基氧基矽烷作表面改良的膠體二氧化矽顆粒。此類塗層材料之特色在於經由使用特定的有機矽烷將二氧化矽顆粒之表面作處理，或於特定的條件之下將二氧化矽顆粒之表面作處理，而改良塗層材料之性能。然而，此類塗層材料不必然地滿足作為可固化之液態樹脂組成物之卓越的可施用性，與提供作為硬化薄膜之卓越的硬度、刮痕抗性、黏著性、透明度、及外觀。

須由本發明解決之問題

基於上述問題，已達成本發明。本發明目的之一在提供一種可固化之液態樹脂組成物，其可展現卓越的可施用性，且能在各種類型的基材表面上形成薄膜，而該薄膜具有絕佳的硬度、刮痕抗性、黏著性、及透明度。

解決問題的方法

基於為達成上述目的之廣泛研究的結果，本案發明人已發現可經由一種可固化之液態樹脂組成物而滿足所有上述特性，該組成物中包含(A)經由將特定元素的氧化物顆粒黏合至具有特定基團的有機化合物上而製備之可交聯的顆粒，(B)在分子中具有二或更多可聚合的不飽和基團之化合

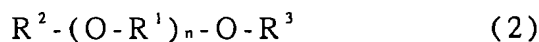
五、發明說明 (3)

物，及(C)具有特定結構的有機溶劑。由此發現已導致完成本發明。特別地，如下本發明將提供一種可固化之液態樹脂組成物。

[1]一種可固化之液態樹脂組成物，其中包含：(A)將至少一種(A1)選自由矽、鋁、鎢、鈦、鋅、鎳、銻、錫、銻、及銻所組成類群的元素之氧化物，黏合至(A2)特定的有機化合物所製備之可交聯的顆粒，該特定的有機化合物內含(A21)可聚合的不飽和基團及(A22)由下式(1)展示的基團，(B)在分子中具有二或更多(B1)可聚合的不飽和基團之化合物，及(C)至少一種由以下式(2)中所示的化合物選出的有機溶劑；



其中 X 代表 NH、O(氧原子)、或 S(硫原子)，且 Y 代表 O 或 S；



其中 R^1 代表選自 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、與 $-CH(CH_3)CH_2-$ 的二價有機基團， R^2 與 R^3 代表氫原子或選自帶有 1-4 個碳原子的烷基基團及 CH_3CO- 的單價有機基團，且 n 為 1 或 2。

[2]依據上述[1]的可固化之液態樹脂組成物，其中特定的有機化合物(A2)包含由 $-O-C(=O)-NH-$ 所示的基團，與由 $-O-C(=S)-NH-$ 與 $-S-C(=O)-NH-$ 所示的基團中的至少一種。

[3]依據上述[1]或[2]的可固化之液態樹脂組成物，其中特定的有機化合物(A2)，為帶有(A23)矽醇基團或(A24)由水

五、發明說明(4)

解矽醇基團所形成的基團之化合物。

[4]依據上述[1]至[3]中任何一項的可固化之液態樹脂組成物，其中進一步的包含(D)，一種除成分(A)、(B)、及(C)之外的聚合起始劑。

[5]依據上述[1]至[4]中任何一項的可固化之液態樹脂組成物，其中聚合起始劑(D)為(D1)，一種光起始劑，其中至少包含帶有1-羥基環己基基團的芳基酮或帶有N-嗎福啉基基團的芳基酮。

本發明中，"輻射線"包括紅外線、可見光、紫外線、深紫外線、X-射線、電子束、 α -射線、 β -射線、 γ -射線、及其類似者。

本發明較佳的具體實施例

本發明樹脂組成物包含(A)經由將特定元素的氧化物顆粒黏合至具有特定基團的有機化合物上而製備之可交聯的顆粒，(B)在分子中具有二或更多可聚合的不飽和基團之化合物，(C)具有特定結構的有機溶劑，以及視需要的(D)聚合起始劑。

如下將詳細記述本發明可固化之液態樹脂組成物之各成分。

1. 可交聯的顆粒(A)

使用於本發明中的可交聯的顆粒(A)，其製作係將(A1)至少一種選自由矽、鋁、鎳、鈦、鋅、鎳、錳、錫、銻、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

及銻所組成類群的元素之氧化物顆粒，黏合至(A2)特定的有機化合物，該有機化合物具有(A21)可聚合的不飽和基團及(A22)由上式(1)所示的基團。

(1)氧化物顆粒(A1)

於本發明中使用的氧化物顆粒，基於所生成的可固化之液態樹脂組成物其無顏色的硬化薄膜之觀點，為至少一種選自由矽、鋁、銦、鈦、鋅、鎢、銻、錫、銻、及銻所組成類群的元素之氧化物的顆粒。

作為此類氧化物之實施例，可提出二氧化矽、氧化鋁、氧化銦、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鎢、氧化銻、氧化錫、氧化銻-錫(ITO)、氧化銻、及氧化銻。在此類之中，基於高硬度之觀點，較佳者為二氧化矽、氧化鋁、氧化銦、及氧化銻。此類氧化物顆粒可個別使用或合併二或更多者而使用。此類元素的氧化物顆粒宜呈粉末形式或溶劑分散溶膠形式。若氧化物顆粒係呈溶劑分散溶膠的形式，基於可溶混性及在其它成分中的可分散性，宜用有機溶劑作為分散介質。

作為有機溶劑之實施例，可提出醇類如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、及辛醇；酮類如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、及環己酮；酯類如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、及 γ -丁內酯；醚類如乙二醇單甲基醚及二甘醇單丁基醚；芳香族烴類如苯、甲苯、及二甲苯；及醯胺類如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、及N-甲基吡咯烷酮。在此類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (6)

之中，以甲醇、異丙醇、丁醇、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、及二甲苯較佳者為。

此類氧化物顆粒的數目平均粒徑宜在 0.001 至 $2\mu m$ ，而更佳者為 0.001 至 $0.2\mu m$ ，且特別地宜在 $0.001\mu m$ 至 $0.1\mu m$ 。若數目平均粒徑大於 $2\mu m$ ，生成的硬化產物之透明度可能減低，或可能會有損於薄膜的表面條件。可將各種界面活性劑或胺類加入溶劑中，以改良顆粒之可分散性。

作為氧化矽顆粒(例如二氧化矽顆粒)之商購產物的實施例，可提出膠體二氧化矽如 Methanol Silica Sol、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL(由 Nissan Chemical Industries 公司製作)，及其類似者。作為粉末狀的二氧化矽之商購產物的實施例，可提出 AEROSIL 130、AEROSIL 300、AEROSIL 380、AEROSIL TT600，及 AEROSIL 0X50(由 Japan Aerosil 公司製作)、Sildex H31、H32、H51、H52、H121、H122(由 Asahi Glass 公司製作)、E220A、E220(由 Nippon Silica Industrial 公司製作)、SYLYSIA 470(由 Fuji Silysia Chemical 公司製作)、SG 薄片(由 Nippon Sheet Glass 公司製作)，及其類似者。

作為其它商購產物之實施例，可提出氧化鋁的水溶性分散液如 Alumina Sol-100、200、520(由 Nissan Chemical Industries 公司製作)；氧化鋁之異丙醇分散液如 AS-150I(由 Sumitomo Osaka Cement 公司製作)；氧化鋁之甲苯分散液如 AS-150T(由 Sumitomo Osaka Cement 公司製作)；銻酸鋅粉末

五、發明說明(7)

之水溶性分散液如 Celnax(由 Nissan Chemical Industries 公司製作)；氧化鋁、氧化鈦、氧化錫、氧化銦、氧化鋅之粉末與溶劑分散液如 Nano Tek(由 C.I. Kasei 公司製作)；銻塗層氧化錫之水溶性分散溶膠如 SN-100D(由 Ishihara Sangyo Kaisha 公司製作)；ITO 粉末如由 Mitsubishi 材料公司製作的產物；氧化銻之水溶性分散液如 Needral(由 Taki Chemical 公司製作)，及其類似者。

氧化物顆粒之形狀有球狀、中空、多孔的、桿狀、板狀、纖維狀、或非結晶形的。在此類之中，以球狀形狀為較佳。氧化物顆粒之比表面積(經由 BET 方法使用氮測量)宜在 10 至 1000 m^2/g ，且更佳者在 100 至 500 m^2/g 。氧化物顆粒的使用形式可呈的乾燥粉末或在水中或有機溶劑中的分散液。例如，可使用細微氧化物顆粒的分散液體，其係在此技藝中已知呈現上述氧化物的溶劑分散溶膠。若硬化產物必須要有高透明度，使用氧化物的溶劑分散溶膠係特別較佳的。

(2)特定的有機化合物(A2)

使用於本發明中特定的有機化合物在分子中具有可聚合的不飽和基團(A21)及由上式(1)展示的基團(A22)。此特定的有機化合物在分子中宜具有矽醇基團(A23)，或可經由水解而形成矽醇基團(A24)。

該特定的有機化合物(A2)將鍵結至氧化物顆粒(A1)上除了可聚合的不飽和基團(A21)之外的位點，且宜鍵結至矽醇

五、發明說明 (8)

基團(A23)上以形成可交聯的顆粒(A)。在顆粒中可聚合的不飽和基團(A21)將提供顆粒交聯性質。

(2-1)可聚合的不飽和基團(A21)

包含在該特定的有機化合物中可聚合的不飽和基團無特定的限制。丙烯醯基基團、甲基丙烯醯基基團、乙烯基基團、丙烯基基團、丁二烯基基團、苯乙烯基基團、乙炔基基團、桂皮醯基基團、順丁烯二酸酯基團、及丙烯醯胺基團可作為適合的實施例。

(2-2)由式(1)所示的基團(A22)

包含在特定的有機化合物(A2)之中的由式(1)所示的基團 $[-X-C(=Y)-NH-]$ ，為下列之一： $[-O-C(=O)-NH-]$ 、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=S)-NH-]$ 、及 $[-S-C(=S)-NH-]$ 。此類基團可個別使用或合併二或更多者而使用。基於熱穩定性之觀點，宜將基團 $[-O-C(=O)-NH-]$ ，與 $[-O-C(=S)-NH-]$ 及 $[-S-C(=O)-NH-]$ 二基團中至少一種合併使用。考量由式(1)所示的基團 $[-X-C(=Y)-NH-]$ ，經由氫鍵結而介於分子之間產生中等的結合力，且提供生成的硬化產物各項特性，如優越的機械強度、對基材之黏著、及耐熱性。

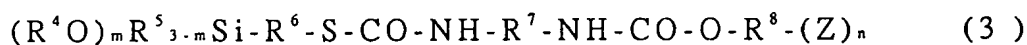
(2-3)可經由水解而形成矽醇基團的矽醇基團(A23)或基團(A24)

五、發明說明 (9)

特定的有機化合物(A2)宜為一種在分子中具有矽醇基團(A23)的化合物(以下可稱為"內含矽醇基團的化合物")或具有可經由水解而形成矽醇基團之基團(A24)的化合物(以下可稱為"可形成矽醇基團的化合物")。作為可形成矽醇基團的化合物之實施例，可提出在矽原子上帶有烷氧基基團、芳氧基基團、乙醯氧基基團、氨基、鹵素基團、或其類似者的化合物。在此類之中，較佳者為在矽原子上帶有烷氧基基團或芳氧基基團的化合物，特別地是內含烷氧基矽烷基基團的化合物或內含芳氧基矽烷基基團的化合物。

在帶有矽醇基團或可形成矽醇基團的基團之特定的有機化合物中，可形成矽醇基團的位點為一種結構單位，其可經由縮合或發生於水解之後的縮合而鍵結至氧化物顆粒上。

可提出由以下式(3)所示的化合物作為，特定的有機化合物(A2)之較佳的實施例(2-4)：



其中 R^4 及 $R^{5'}$ 個別地代表氫原子或帶有 1-8 個碳原子的烷基基團或芳基基團，如甲基基團、乙基基團、丙基基團、丁基、辛基基團、苯基基團、及二甲苯基基團，且 m 為 1、2、或 3。

作為上式中基團 $[(R^4O)_m R^{5'}_{3-m} S]$ 之實施例，可提出三甲氧基矽烷基基團、三乙氧基矽烷基基團、苯氧基矽烷基基團、甲基二甲氧基矽烷基基團、二甲基甲氧基矽烷基基團、及其類似者。在此類之中，較佳者為三甲氧基矽烷基基

五、發明說明 (10)

團及三乙氧基矽烷基基團。

R^6 為二價有機基團，其中帶有內含 1-12 個碳原子的脂肪族結構或芳香族結構，且可包含線性的、分枝的、或環狀結構。作為該有機基團之實施例，可提出亞甲基、乙烯、丙烯、丁烯、六亞甲基、伸環己基、伸苯基、二伸甲苯基、十二亞甲基、及其類似者。在此類之中，較佳者為亞甲基、丙烯、伸環己基、伸苯基、及其類似者。

R^7 為二價有機基團，其係選自帶有分子量在 14-10,000 的二價有機基團而其，且分子量宜在 76-500。作為該二價有機基團之實施例，可提出線性聚伸烷基基團如六亞甲基、八亞甲基、及十二亞甲基；脂環族或多環二價有機基團如伸環己基及原冰片烯；二價芳香族基團如伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、及聚伸苯基；及此類基團的烷基基團或芳基基團之取代之產物。此類二價有機基團可包含帶有除了碳原子及氫原子以外元素的基團。此類二價有機基團可包含聚醚鍵結、聚酯鍵結、聚醯胺鍵結、聚碳酸酯鍵結、及由上式(1)展示的基團。

R^8 為帶有價數在 $(n+1)$ 的有機基團，且較佳者，其係選自線性的、分枝的，或環狀，飽和或不飽和烴基團。

Z 代表在分子中帶有可聚合的不飽和基團之單價有機基團。作為該單價有機基團之實施例，可提出丙烯醯基(氧基)基團、甲基丙烯醯基(氧基)基團、乙烯基(氧基)基團、丙烯基(氧基)基團、丁二烯基(氧基)基團、苯乙烯基(氧基)基團、乙炔基(氧基)基團、桂皮醯基(氧基)基團、順丁烯二酸酯

五、發明說明 (11)

基團、丙烯醯胺基團、甲基丙烯醯胺基團、及其類似者。在此類之中，較佳者為丙烯醯基(氧基)基團及甲基丙烯醯基(氧基)基團。n 為整數，宜在 1 至 20，且更佳者在 1 至 10，且特別地宜在 1 至 5。

使用於本發明中特定的有機化合物(A2)，可經由使用例如揭示於日本專利申請早期公開 No.9-100111 之方法而合成。特別地，特定的有機化合物(A2)可經由氫硫基烷氧基矽烷、聚異氰酸酯化合物、及內含活化的氫基團的可聚合的不飽和化合物之加成反應而合成(方法(1))。特定的有機化合物(A2)可經由在分子中帶有烷氧基矽烷基基團及異氰酸酯基團的化合物與內含活化氫的可聚合的不飽和化合物之直接反應而合成(方法(2))。特定的有機化合物(A2)可經由在分子中帶有可聚合的不飽和基團及異氰酸酯基團的化合物，與氫硫基烷氧基矽烷或氨基矽烷之加成反應而合成(方法(3))。

由上述式(3)展示的化合物宜使用方法(a)合成。更詳細地，由式(3)展示的化合物係經由使用如下方法合成：方法(a)，其中包含經由將氫硫基烷氧基矽烷與聚異氰酸酯化合物反應，形成在分子中帶有烷氧基矽烷基基團、基團 $[-S-C(=O)NH-]$ 、及異氰酸酯基團的中間物化合物，且將內含羥基基團的可聚合的不飽和化合物，與殘留在此中間物化合物上的異氰酸酯基團反應，從而造成該不飽和化合物可經由基團 $[-S-C(=O)NH-]$ 作鍵結；方法(b)，其中包含經由將聚異氰酸酯化合物與內含羥基基團的可聚合的不飽和化

五、發明說明 (12)

合物反應，而形成在分子中帶有可聚合的不飽和基團、基團 $[-O-C(=O)-NH-]$ 、及異氰酸酯基團的中間物化合物，且將此中間物化合物與氫硫基烷氧基矽烷反應，從而造成氫硫基烷氧基矽烷可經由基團 $[-S-C(=O)-NH-]$ 或其類似者作鍵結。在此二種方法，以方法 (a) 為較佳，因為不會發生由於 Michael 加成反應所導致可聚合的不飽和基團之降低。

作為能經由在合成由上述式 (3) 展示的化合物中與異氰酸酯基團反應而形成基團 $[-S-C(=O)-NH-]$ 的烷氧基矽烷之實施例，可提出在分子中至少帶有一個烷氧基矽烷基基團與至少一個硫基基團化合物。作為氫硫基烷氧基矽烷之實施例，可提出氫硫基丙基三甲氧基矽烷、氫硫基丙基三乙氧基矽烷、氫硫基丙基甲基二乙氧基矽烷、氫硫基丙基二甲氧基甲基矽烷、氫硫基丙基甲氧基二甲基矽烷、氫硫基丙基苯氧基矽烷、氫硫基丙基三丁氧基矽烷、及其類似者。在此類之中，較佳者為氫硫基丙基三甲氧基矽烷及氫硫基丙基三乙氧基矽烷。亦可使用氨基取代的烷氧基矽烷與環氧基團取代的硫醇之加成化合物，或環氧基矽烷與 α, ω -二氫硫基化合物之加成化合物。

用於合成特定的有機化合物之聚異氰酸酯化合物，可選自一類聚異氰酸酯化合物，其係由線性的飽和烴、環飽和烴、或芳香族烴所組成。

作為該聚異氰酸酯化合物之實施例，可提出 2,4-伸甲苯二異氰酸酯、2,6-伸甲苯二異氰酸酯、1,3-二伸甲苯二異氰酸酯、1,4-二伸甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、間-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (13)

伸苯基二異氰酸酯、對-伸苯基二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-聯苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-聯苯基甲烷二異氰酸酯、3,3'-二甲基伸苯基二異氰酸酯、4,4'-伸聯苯基二異氰酸酯、1,6-己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、雙(2-異氰酸酯乙基)反丁烯二酸酯、6-異丙基-1,3-苯基二異氰酸酯、4-聯苯基丙烷二異氰酸酯、離氨酸二異氰酸酯、氫化聯苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷、四甲基二伸甲苯二異氰酸酯、2,5(或 6)-雙(異氰酸酯甲基)-雙環[2.2.1]庚烷、及其類似者。在此類之中，較佳者為 2,4-伸甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二伸甲苯二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、1,3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷、及其類似者。此類化合物可個別使用或合併二或更多者而使用。

經由與特定的有機化合物合成中使用的聚異氰酸酯化合物作加成反應而藉由基團 $[-O-C(=O)-NH-]$ 形成鍵結的內含活化氫的可聚合的不飽和化合物，其實施例可提出一類化合物，其在分子中至少具有一個可經由與異氰酸酯基團進行加成反應而形成基團 $[-O-C(=O)-NH-]$ 的活化的氫原子及至少一個可聚合的不飽和基團。

作為內含活化氫的可聚合的不飽和化合物之實施例，可提出(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯、1,4-丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、2-羥烷基(甲基)丙烯

五、發明說明 (14)

醯基磷酸酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基環己酯、單(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、單(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸異戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二異戊四醇酯、及其類似者。亦可使用化合物得自之加成反應甘油基基團-內含化合物如烷基甘油基醚，烯丙基甘油基醚、或甘油基(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸。在此類化合物中，較佳者為(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、三(甲基)丙烯酸異戊四醇酯、及其類似者。

此類化合物可個別使用或合併二或更多者而使用。

(3)製備可交聯的顆粒(A)

使用於本發明中可交聯的顆粒(A)之製備方法無特定的限制。例如，可提出將氧化物顆粒與特定的有機化合物作反應之方法。於一般的貯存條件之下，該氧化物顆粒在顆粒之表面上含有濕氣呈吸附水。據估計，與可形成矽醇基團的化合物起反應之成分如氫氧化物、水合物、或其類似者，至少在存至於氧化物顆粒之表面上。因此，可交聯的顆粒(A)之製備，可經由將可形成矽醇基團的化合物與氧化物顆粒混合，且於攪拌中將混合物加熱。此反應宜在水的存在下執行，以有效地導致特定的有機化合物上可形成矽醇基團的位點能鍵結至氧化物顆粒上。然而，若特定的有機化合物具有矽醇基團，則不須要水的存在。因此，可交聯的顆粒(A)可經由一種至少包括混合氧化物顆粒與特定的

五、發明說明 (15)

有機化合物之操作的方法製備。

如下詳細記述可交聯的顆粒(A)之製備方法。

在可交聯的顆粒(A)中，鍵結至氧化物顆粒上之特定的有機化合物的量，宜在 0.01 wt%或更多，而更佳者為 0.1 wt%或更多，且特別地宜在 1 wt%或更多，此係基於 100 wt%可交聯的顆粒(A)(氧化物顆粒與特定的有機化合物之總合)。若鍵結至氧化物顆粒上特定的有機化合物之量少於 0.01 wt%，可交聯的顆粒(A)在組成物中之可分散性可能會不充分，從而使生成的硬化產物具有不充分的透明度及刮痕抗性。在製備可交聯的顆粒(A)的生料中，氧化物顆粒之含量宜在 5-99 wt%，且更佳者在 10-98 wt%。

如下將更詳細地記述可交聯的顆粒(A)之製備方法，取由上式(3)所示的內含烷氧基矽烷基基團的化合物(烷氧基矽烷化合物)，作為可形成矽醇基團的化合物之實施例。

於製備可交聯的顆粒(A)中，在烷氧基矽烷化合物的水解期間的水消耗量，係用以使分子中矽原子上的至少一個烷氧基基團水解。於水解期間加入或存在的水之量，宜佔矽原子上烷氧基基團總莫耳數的 1/3 或更多，且更佳者佔 1/2 至三倍，或低於烷氧基基團的總莫耳數。於水完全不存在的條件之下，得自混合烷氧基矽烷化合物與氧化物顆粒之產物，為一種其中烷氧基矽烷化合物呈物理吸附在氧化物顆粒之表面上的產物。一項內含該可交聯的顆粒(A)的組成物之硬化產物僅展現低的硬度與刮痕抗性。

在可交聯的顆粒(A)的製備之中，可選擇地使用一種方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

五、發明說明 (16)

法，分別地水解烷氧基矽烷化合物，混合此水解產物與氧化物顆粒的粉末或氧化物顆粒的溶劑分散溶膠，且於攪拌中將混合物加熱；一種在氧化物顆粒的存在下水解烷氧基矽烷化合物方法；一種在聚合起始劑(D)的存在下處理氧化物顆粒之表面的方法，或其類似者。在此類之中，以在氧化物顆粒的存在下水解烷氧基矽烷化合物之方法為較佳的。製備可交聯的顆粒(A)之溫度宜在 0 至 150℃，且更佳者在 20 至 100℃。其處理時間通常在五分鐘至 24 小時。

當在製備可交聯的顆粒(A)中使用呈粉末形式的氧化物顆粒，可加入有機溶劑以確保氧化物顆粒與烷氧基矽烷化合物可平順且均質地反應。與用作為氧化物顆粒的溶劑分散溶膠中分散介質之相同溶劑，可用作為該有機溶劑。此類溶劑用量無特定的限制，只要能保證平順且均質的反應。

當使用溶劑分散溶膠作為可交聯的顆粒(A)之生料，可由僅僅混合溶劑分散溶膠與特定的有機化合物而製備可交聯的顆粒(A)。可加入可與水相混合的有機溶劑，以確保反應起始階段的均質性，且促進平順的反應。

在製備可交聯的顆粒(A)中，為了促進反應，可加入酸、鹽、或鹼作為催化劑。作為酸之實施例，可提出無機酸如鹽酸、硝酸、硫酸、及磷酸，有機酸如甲烷磺酸、甲苯磺酸、鄰酞酸、丙二酸、甲酸、乙酸、及草酸，不飽和有機酸如甲基丙烯酸、丙烯酸、及分解烏頭酸、及其類似者。作為鹽之實施例，可提出銨鹽類如四甲基氯化銨及四丁

五、發明說明 (17)

基氫化銨，及其類似者。作為鹼之實施例，可提出水溶性氨水，一級、二級、或第三脂肪族的胺類如二乙胺、三乙胺、二丁胺、及環己胺，芳香族胺類如吡啶；氫氧化鈉、氫氧化鉀、四級氫氧化銨如四甲基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨，及其類似者。

在此類之中，有機酸與不飽和有機酸可較佳地作為酸。作為鹼，較佳者為第三胺類及四級氫氧化銨。酸、鹽、或鹼的用量宜在 0.001 至 1.0 重量份，且更佳者為 0.01 至 0.1 重量份，此係針對 100 重量份的烷氧基矽烷化合物。

宜加入脫水劑以促進反應。作為脫水劑，可使用無機化合物如沸石、無水二氧化矽、及無水氧化鋁，與有機化合物如原甲酸甲酯、原甲酸乙酯、四乙氧基甲烷、及四丁氧基甲烷。在此類之中，較佳者為有機化合物。使用原酸酯類如原甲酸甲酯及原甲酸乙酯為特別較佳的。

鍵結至可交聯的顆粒(A)上的烷氧基矽烷化合物之量，係基於固定值的重量損失(%)而決定，此係當乾燥粉末在空氣中完全地燃燒，經由在 110 至 800℃ 之溫度，在空氣中作熱重分析而測定。

在樹脂組成物中可交聯的顆粒(A)之量在 5 至 90 wt%，且宜在 10 至 70 wt%，此係基於 100 wt%組成物(可交聯的顆粒(A)與化合物(B)之總合)。若其用量少於 5 wt%，生成的硬化產物之硬度可能不充分。若其用量超過 90 wt%，該組成物可能不會硬化(不能形成薄膜)。在此使用的可交聯的顆粒(A)之用量意指固含量，且不包含溶劑用量，當其中可交聯

五、發明說明 (18)

的顆粒(A)係以溶劑分散溶膠的形式使用。

2. 在分子中具有二或更多可聚合的不飽和基團之化合物(B)(以下可稱為"化合物(B)")

適當地使用化合物(B)，可以增加本發明可固化之液態樹脂組成物之薄膜形成能力。化合物(B)無特定的限制，只要該化合物具有二或更多可聚合的不飽和基團。作為化合物(B)之實施例，可提出(甲基)丙烯酸酯及乙烯基化合物。在此類之中，較佳者為(甲基)丙烯酸酯。

如下將提供使用於本發明中的化合物(B)之特定實施例。

作為(甲基)丙烯酸酯之實施例，可提出三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸異戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸異戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二異戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二異戊四醇酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羥乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、雙(2-羥乙基)異氰尿酸酯二(甲基)丙烯酸酯、此類(甲基)丙烯酸酯的起始醇類之環氧乙烷或環氧丙烷加成之產物的聚(甲基)丙烯酸酯、寡酯(甲基)丙烯酸酯，寡醚(甲基)丙烯酸酯、寡氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、及在分子中具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (19)

有二或更多(甲基)丙烯酸酯基基團的寡環氧(甲基)丙烯酸酯，及其類似者。在此類之中，較佳者為六(甲基)丙烯酸二異戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二異戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸異戊四醇酯、及二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯。

作為乙烯基化合物之實施例，可提出二乙烯基苯、乙二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚，及其類似者。

作為化合物(B)之商購產物的實施例，可提出 Aronix M-400、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1231、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330(由製作 Toagosei 公司)；KAYARAD D-310、D-330、DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、PET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-712、R-604、R-684、TMPTA、THE-330、TPA-320、

五、發明說明 (20)

TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPTA(由 Nippon Kayaku 公司製作)；輕丙烯酸酯 PE-4A、DPE-6A、DTMP-4A(由 Kyoecisha Chemical 公司製作)；及其類似者。

使用於本發明中化合物(B)的用量宜在 10 至 95 wt%，且更佳者在 30 至 90 wt%，此係基於 100 wt%組成物(可交聯的顆粒(A)與化合物(B)之總合)。若其用量少於 10 wt%，生成的硬化產物之硬度可能不充分的。若其用量超過 95 wt%，硬化產物會捲曲至大的程度，從而可能發生於薄膜形成之後問題。除化合物(B)之外，可視需要於本發明組成物中使用在分子中具有一個可聚合的不飽和基團之化合物。

3. 有機溶劑(C)

使用於本發明中的有機溶劑(C)，為由上述式(2)所示的化合物。

作為該溶劑之實施例，可提出乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚、乙二醇二丙基醚、乙二醇二丁基醚、二甘醇單甲基醚、二甘醇單乙醚、二甘醇單丙基醚、二甘醇單丁基醚、二甘醇乙醚、二甘醇乙醚、二甘醇二丙基醚、二甘醇二丁基醚、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇丙基醚乙酸酯、乙二醇丁基醚乙酸酯、二甘醇甲基醚乙酸酯、二甘醇乙醚乙酸酯、二甘醇丙基醚乙酸酯、二甘醇丁基醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、二甘醇二乙酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙基醚、

五、發明說明 (21)

丙二醇單丁基醚、丙二醇乙醚、丙二醇乙醚、丙二醇二丙基醚、丙二醇二丁基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙基醚、二丙二醇單丁基醚、二丙二醇乙醚、二丙二醇乙醚、二丙二醇二丙基醚、二丙二醇二丁基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、丙二醇丁基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇丙基醚乙酸酯、二丙二醇丁基醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二乙酸酯、3-甲氧基-1-丙醇、3-乙氧基-1-丙醇、3-丙氧基-1-丙醇、及其類似者。在此類之中，較佳者為乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、及丙二醇丙基醚乙酸酯。此類化合物可個別使用或合併二或更多者而使用。

使用於可固化之液態樹脂組成物中的有機溶劑(C)之用量宜在 5 至 9900 重量份，而更佳者在 20 至 2000 重量份，且特別地宜在 25 至 1000 重量份，此係基於 100 重量份的組成物(可交聯的顆粒(A)與化合物(B)之總合)。若其用量少於 5 重量份，可能會有損於薄膜的外觀。若其用量超過 9900 重量份，薄膜之厚度可能會不充分的。

4. 聚合起始劑(D)

除可交聯的顆粒(A)、化合物(B)、及有機溶劑(C)之外，可視需要將聚合起始劑(D)加入本發明可固化之液態樹脂

五、發明說明 (22)

組成物之中。如下記述一種包含使用聚合起始劑(D)的硬化本發明組成物之方法。

本發明組成物係經由使用加熱及/或輻射線而硬化。當經由使用加熱而將組成物硬化，可將電氣加熱器、紅外線射線燈、熱風、或其類似者用作加熱來源。當經由使用輻射線而將組成物硬化，輻射線之來源無特定的限制，只要於施加之後，組成物可在短時間之內硬化。作為紅外線射線的來源，可提出燈、電阻加熱板、雷射、及其類似者。作為可見光之來源，可提出日光、燈、螢光燈、雷射、及其類似者。作為紫外線射線來源，可提出汞燈、鹵素燈、雷射、及其類似者。作為電子束來源，可提出利用由商購鎢長絲製作熱電子之系統、經由將高電壓脈衝通過金屬產生電子束的冷陰極方法，及使用經由將離子化氣體分子與金屬電極碰撞產生二級電子的二級電子方法。作為 α -射線、 β -射線、及 γ -射線之來源，可提出可分裂的物質如 Co^{60} 。作為 γ -射線之來源，可利用可允許加速電子在其中碰撞陽極的真空管或其類似者。此輻射線可個別使用，或合併二或更多者而使用。可採用特定的間隔時間而照射一或更多類型的輻射線。

為了減低硬化時間，可將聚合起始劑(D)加入本發明組成物中。作為聚合起始劑(D)，可提出慣常的經由加熱或照射而產生活化自由基之化合物。

本發明中，宜使用(D1)，一種光起始劑，作為聚合起始劑(D)。使用的特別較佳的光起始劑(D1)應至少包含帶有 1-

五、發明說明 (23)

經基環己基基團的芳基酮與帶有 N-嗎福啉基基團的芳基酮兩者中的一個。若僅加入帶有 1-經基環己基基團的芳基酮，可在短時間之內形成帶有小著色程度的硬化產物。若僅加入帶有 N-嗎福啉基基團的芳基酮，可在短時間之內形成具有高表面硬度的硬化產物。合併使用此類化合物，將使能夠在短時間之內形成帶有小著色程度及高表面硬度的硬化產物。

帶有 1-經基環己基基團的芳基酮無特定的限制。作為帶有 1-經基環己基基團的芳基酮之實施例，可提出 1-經基環己基苯基酮、1-經基環己基異丙基苯基酮、1-經基環己基十二碳基苯基酮、及其類似者。使用於本發明中的帶有 N-嗎福啉基基團的芳基酮無特定的限制。作為帶有 N-嗎福啉基基團的芳基酮之實施例，可提出 2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-嗎福啉基丙酮-1、2-甲基-1-[4-(甲氧基)苯基]-2-嗎福啉基丙酮-1、2-甲基-1-[4-(2-經基乙氧基)苯基]-2-嗎福啉基丙酮-1、2-甲基-1-[4-(二甲氨基)苯基]-2-嗎福啉基丙酮-1、2-甲基-1-[4-(二苯氨基)苯基]-2-嗎福啉基丙酮-1、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-嗎福啉基苯基)-丁酮-1、3,6-雙(2-甲基-2-嗎福啉基丙醯基)-9-N-辛基吡啶，及其類似者。光起始劑(D1)可個別使用或合併二或更多者而使用。為了在產物表面及內部兩者增加硬化速度及硬化產物之硬度，宜合併使用帶有 1-經基環己基基團的芳基酮與帶有 N-嗎福啉基基團的芳基酮。

作為光起始劑(D1)的商購產物，可提出 Irgacure 184、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

五、發明說明 (24)

907(由 Ciba Specialty Chemicals 公司製作)、及其類似者。

使用於本發明組成物中的光起始劑(D1)用量，視需要宜在 0.01 至 20 wt%，且更佳者為 0.1 至 10 wt%，此係基於 100 wt%組成物(可交聯的顆粒(A)與化合物(B)之總合)。若其用量少於 0.01 重量份，硬化產物之硬度可能會不充分的。若其用量超過 20 重量份，硬化產物的內部(內層)可能會保持未硬化的。

當合併使用帶有 1-羥基環己基基團的芳基酮與帶有 N-嗎福啉基基團的芳基酮，帶有 1-羥基環己基基團的芳基酮對帶有 N-嗎福啉基基團的芳基酮之重量比，宜在 10：90 至 90：10，且更佳者在 40：60 至 80：20。

5. 其它成分

可視需要將各種類型的成分如光敏劑、除了可交聯的顆粒(A)之外的氧化物顆粒、及各類添加劑加入本發明組成物中。此類成分之實施例提供如下。

(1)敏化劑

作為敏化劑之實施例，可提出三乙胺、二乙胺、N-甲基二乙醇胺、乙醇胺、4-二甲氨基苯甲酸、4-二甲氨基苯甲酸甲酯、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸異戊酯、及其類似者。作為敏化劑的商購產物，可提出 KAYACURE DMBI、EPA(由 Nippon Kayaku 公司製作)，及其類似者。

五、發明說明 (25)

(2)除了可交聯的顆粒(A)之外的氧化物顆粒

作為除了可交聯的顆粒(A)之外的氧化物顆粒之實施例，可提出未鍵結至特定的有機化合物之氧化物顆粒及其類似者。

(3)添加劑

作為添加劑之實施例，可提出抗氧化劑、UV 吸收劑、光安定劑、矽烷耦合劑、防老化劑、熱聚合抑制劑、著色劑、勻染劑、界面活性劑、防腐劑、塑化劑、潤滑劑、無機填料、有機填料、濕潤性改良劑、塗覆表面改良劑、及其類似者。

作為抗氧化劑的商購產物，可提出 Irganox 1010、1035、1076、1222(由 Ciba Specialty Chemicals 公司製作)及其類似者。作為 UV 吸收劑的商購產物，可提出 Tinuvin P、234、320、326、327、328、213、400(由 Ciba Specialty Chemicals 公司製作)、Sumisorb 110、130、140、220、250、300、320、340、350、400(由 Sumitomo Chemical Industries 公司製作)、及其類似者。作為光安定劑的商購產物，可提出 Tinuvin 292、144、622LD(由 Ciba Specialty Chemicals 公司製作)、Sanol LS 770、765、292、2626、1114、744(由 Sankyo Kasei 公司製作)、及其類似者。作為矽烷耦合劑之實施例，可提出 γ -氨基丙基三乙氧基矽烷、 γ -氫硫基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯基氧基丙基三甲氧基矽烷、商購之產物如 SH6062、SZ6030(由 Toray-Dow

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

終

五、發明說明 (26)

Corning Silicone 公司製作)、KBE 903、KBM803(由 Shin-Etsu Silicone 公司製作)、及其類似者。

作為防老化劑之實施例，可提出 AntigenW、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW(由 Sumitomo Chemical 公司製作)、及其類似者。

(4)其它添加劑

作為其它添加劑之實施例，可提出聚合物及寡聚物如環氧樹脂、可聚合性化合物如氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、丙烯基醚、及順丁烯二酸衍生物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚氨基甲酸酯、聚丁二烯、氯丁二烯、聚醚、聚酯、戊二烯衍生物、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/伸乙基/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/異戊間二烯/苯乙烯嵌段共聚物、石油樹脂、二甲苯樹脂、酮樹脂、含氟的寡聚物、矽酮寡聚物、及聚硫化物寡聚物、及其類似者。

本發明可固化之液態樹脂組成物適合作為塗層材料。作為施用此組成物的基材之實施例，可提出塑膠(聚碳酸酯、聚丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚酯、聚烯烴、環氧基、三聚氰胺、三乙醯基纖維素，ABS 樹脂、AS 樹脂、原冰片烯樹脂等)，金屬、木材、紙、玻璃、石板及其類似者。此基材可呈板、薄膜、或三度空間成形產物之形狀。針對塗覆方法，可使用慣常的塗覆方法如浸塗、噴灑塗覆、流動塗覆、淋灑塗覆、滾筒塗覆、旋轉塗覆、及刷塗。於乾燥及

五、發明說明 (27)

硬化之後的薄膜之厚度通常在 0.1 至 $400\ \mu\text{m}$ ，且宜在 1 至 $200\ \mu\text{m}$ 。

本發明可固化之液態樹脂組成物可用溶劑稀釋，以調整薄膜之厚度。當其中可固化之液態樹脂組成物用作塗層材料，組成物之黏度通常在 0.1 至 $50,000\ \text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ ，且宜在 0.5 至 $10,000\ \text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ 。

將本發明可固化之液態樹脂組成物施用至各種基材如塑膠基材上，且硬化此組成物，可得到硬化產物。特別地，欲得到此呈塗層產物形式的硬化產物，可經由將組成物施用至基材上，宜在 20 至 200°C 之溫度乾燥揮發成分，且經由使用加熱及/或輻射線而將組成物硬化。經由使用加熱的硬化，宜在 40 - 150°C 執行 10 秒至 24 小時。針對輻射線，以使用紫外線或電子束為較佳。紫外線之劑量宜在 0.01 - $10\ \text{J}/\text{cm}^2$ ，且更佳者為 0.1 至 $2\ \text{J}/\text{cm}^2$ 。針對電子束較佳的照射條件係施用 10 - $300\ \text{KV}$ 的電壓，電子密度在 0.02 - $0.30\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 且劑量在 1 - $10\ \text{Mrad}$ 。

本發明可固化之液態樹脂組成物之硬化產物具有優越的硬度、刮痕抗性、黏著性、透明度、及薄膜外觀。因此，此硬化產物適合作為保護塗層材料，以預防在下列物品上形成刮痕或沾污：塑膠光學零件、光碟如 CD 及 DVD、觸板、薄膜型液晶元件、塑膠容器、地板材料、壁材料、及作為內部建築最終裝飾的人造大理石；各種基材之膠黏劑及密封材料；油墨載劑；及其類似者。針對需要具有絕佳透明度的預防刮痕保護塗層，此硬化產物特別適合用於各

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (28)

種光學塑膠薄膜如光碟如 CD 及 DVD、液晶元件、及 PDP 之表面。

實施例

如下將經由實施例而更詳細地記述本發明。然而，本發明不限於實施例。除非另外指出，在實施例中，"份"及"%"係分別地意指"重量份"及"wt%"。

本發明中，"固含量"意指在自組成物中去除揮發成分如溶劑之後各成分之含量。特別地，固含量意指在熱板上於 120℃ 將組成物乾燥一小時所得到的殘餘物之含量(非揮發成分)。

合成有機化合物(A2)

合成實施例 1

在乾燥空氣中於 50℃ 在攪拌下，於一小時內，將 20.6 份的異佛爾酮二異氰酸酯，逐滴加入 7.8 份的氫硫基丙基三甲氧基矽烷與 0.2 份的二丁基二月桂酸錫所形成之溶液中。於 60℃ 將此混合物攪拌三小時。於 30℃ 在一小時內將 71.4 份的異戊四醇三丙烯酸酯逐滴加入此混合物之後，於 60℃ 將混合物攪拌三小時以得到有機化合物(A2-1)。在一產物的紅外光吸收光譜之中，屬於生料的在 2550 cm^{-1} 的氫硫基基團特徵吸收峰，及在 2260 cm^{-1} 的異氰酸酯基團特徵吸收峰消失，且顯現出在 1660 cm^{-1} 的 [-O-C(=O)-NH-] 基團與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

五、發明說明 (29)

[-S-C(=O)-NH-]基團特徵吸收峰及在 1720 cm^{-1} 的丙烯醯基基團特徵吸收峰。此顯示已製作出具有丙烯醯基基團、

[-O-C(=O)-NH-]基團及 [-S-C(=O)-NH-]基團作為可聚合不飽和基團的有機化合物。

製備可交聯的顆粒(A)

製備實施例 1

於 80°C 在氮流之中將下列混合物攪拌三小時：8.7 份的在合成實施例 1 中所合成的有機化合物(A2-1)、91.3 份的甲基乙基酮二氧化矽溶膠(MEK-ST，由 Nissan Chemical Industries 公司製作，數目平均粒徑： $0.022\text{ }\mu\text{m}$ ，二氧化矽濃度：30%)、0.2 份的異丙醇、及 0.1 份的離子交換水。於加入 1.4 份的原甲酸甲酯之後，於 80°C 將混合物攪拌一小時以得到無色的透明的可交聯的顆粒(A-1)之分散液體。在鋁盤上稱重 2g 的此分散液體，且在熱板上於 120°C 乾燥一小時。經由稱重而測定此乾燥產物的固含量為 35%。

製備實施例 2

於 60°C 在氮流之中將下列混合物攪拌三小時：8.2 份的在合成實施例 1 中合成的有機化合物(A2-1)、91.8 份的甲基乙基酮氧化鋯溶膠(數目平均粒徑： $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ，氧化鋯濃度：30%)、及 0.1 份的離子交換水。於加入 1.3 份的原甲酸甲酯之後，於 60°C 將此混合物攪拌一小時，以得到可交聯的顆

五、發明說明 (30)

粒(A-2)之分散液體。採用如在製備實施例 1 中相同方法測得此分散液體的固含量為 35%。

製備實施例 3

於 60℃ 在氮流之中將下列混合物攪拌三小時：8.2 份的在合成實施例 1 中合成的有機化合物(A2-1)、91.8 份的丙二醇甲基醚乙酸酯氧化鋯溶膠(數目平均粒徑：0.01 μ m，氧化鋯濃度：30%)、及 0.1 份的離子交換水。於加入 1.3 份的原甲酸甲酯之後，於 60℃ 將此混合物攪拌一小時，以得到可交聯的顆粒(A-3)之分散液體。採用如在製備實施例 1 中相同方法測得此分散液體的固含量為 35%。

使用可交聯的顆粒(A-1)至(A-3)的製備實施例 1 至 3 之數據展示於表 1 中。

五、發明說明 (31)

[表 1]

製備實施例	1	2	3
可交聯的顆粒	A-1	A-2	A-3
有機化合物			
A2-1	8.7	8.2	8.2
氧化物顆粒溶膠			
A1-1	91.3		
A1-2		91.8	
A1-3			91.8
離子交換水	0.1	0.1	0.1
異丙醇	0.2	—	—
原甲酸甲酯	1.4	1.3	1.3
固含量(%)	35	35	35
生料中氧化物顆粒的含量	79	77	77

表 1 中的符號說明：

A1-1：甲基乙基酮二氧化矽溶膠(氧化物濃度：30%)

A1-2：甲基乙基酮氧化鋯溶膠(氧化物濃度：30%)

A1-3：丙二醇乙醚乙酸酯氧化鋯溶膠(氧化物濃度：30%)

製備組成物

由實施例 1 至 4 及比較例 1 至 3，可闡明本發明可固化之液態樹脂組成物之製備實施例。各成分的重量比展示於表 2 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

實施例 1

在一遮去紫外線的容器之中於乾燥空氣液流之下，將下列各成分混合：140 份的在製備實施例 1 中製備的分散液體(可交聯的顆粒(A-1)之含量：49 份，分散介質：甲基乙基酮)、46 份的六丙烯酸二異戊四醇酯、及 100 份的丙二醇單甲基醚。使用旋轉蒸發器於減壓之下將此混合物濃縮直到液體量為 195 份。於加入 3 份的 1-羥基環己基苯基酮及 2 份的 2-甲基-1-(4-(甲基硫)苯基)-2-嗎福啉基丙酮-1 之後，於 50℃ 將此混合物攪拌一小時以得到 200 份的均質的可固化之液態樹脂組成物溶液。在鋁盤上稱重 2g 的此組成物且在熱板上於 120℃ 乾燥一小時。經由稱重此乾燥產物而測定其固含量為 50%。因此，內含溶劑之量為 100 份。經使用氣相色層分析法而測定溶劑。結果，其中存在丙二醇單甲基醚及甲基乙基酮，其重量比為 90：10。由此結果計算的在組成物中丙二醇單甲基醚與甲基乙基酮之量分別為 90 重量份及 10 重量份。

實施例 2

在一遮去紫外線的容器之中於乾燥空氣液流之下，將下列各成分混合：229 份的在製備實施例 2 中製備的分散液體(可交聯的顆粒(A-2)之含量：80 份，分散介質：甲基乙基酮)、18 份的異戊四醇四丙烯酸酯、及 96 份的乙二醇單丁基醚。使用旋轉蒸發器於減壓之下將此混合物濃縮直到液體量為 194 份。於加入 1 份的 1-羥基環己基苯基酮及 1 份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

縫

五、發明說明 (33)

的 2-甲基-1-(4-(甲基硫)苯基)-2-嗎福啉基丙酮-1 之後，於 50℃ 將此混合物攪拌一小時以得到均質的組成物溶液。採用如在實施例 1 中相同方法測定組成物固含量與溶劑及溶劑的重量比。結果，固含量為 51% 且內含溶劑之量為 96 份。經由採用如在實施例 1 中相同方法分析而測定溶劑。結果，存在乙二醇單丁基醚與甲基乙基酮且重量比為 95：5。由此結果計算的乙二醇單丁基醚與甲基乙基酮在組成物中之量分別為 91 重量份與 5 重量份。

實施例 3

採用如在實施例 2 中相同方法製備本發明組成物，除了使用丙二醇單丙基醚取代乙二醇單丁基醚。採用如在實施例 1 中相同方法測定組成物固含量與溶劑及溶劑的重量比。結果，固含量為 51% 且內含溶劑之量為 96 份。經由採用如在實施例 1 中相同方法分析而測定溶劑。結果，存在丙二醇單丙基醚及甲基乙基酮且重量比為 95：5。由此結果計算的在組成物中丙二醇單丙基醚與甲基乙基酮之量分別為 91 重量份與 5 重量份。

實施例 4

在一遮去紫外線的容器之中於乾燥空氣液流之下，將下列各成分混合：229 份的在製備實施例 3 中製備的分散液體(可交聯的顆粒之含量(A-3)：80 份，分散介質：丙二醇單甲基醚乙酸酯)及 18 份的異戊四醇四丙烯酸酯。使用旋轉蒸

五、發明說明 (34)

發器於減壓之下將此混合物濃縮直到液體量為 194 份。於加入 1 份的 1-羥基環己基苯基酮及 1 份的 2-甲基-1-(4-(甲基硫)苯基)-2-嗎福啉基丙酮-1 之後，於 50℃ 將此混合物攪拌一小時以得到均質的液本發明組成物之溶。採用如在實施例 1 中相同方法測定組成物固含量與溶劑及溶劑的重量比。結果，固含量為 51% 且內含溶劑之量為 96 份。溶劑內僅含丙二醇甲基醚乙酸酯。

比較例 1

採用如在實施例 1 中相同方法製備一種可固化之液態樹脂組成物，除了使用甲苯作為有機溶劑而取代丙二醇單甲基醚。採用如在實施例 1 中相同方法測定組成物固含量與溶劑及溶劑的重量比。結果，固含量為 50% 且內含溶劑之量為 100 份。經由採用如在實施例 1 中相同方法分析而測定溶劑。結果，存在甲苯及甲基乙基酮且重量比為 90：10。由此結果計算在組成物中的甲苯與甲基乙基酮之量分別為 90 重量份及 10 重量份。

比較例 2

採用如在實施例 2 中相同方法製備一種可固化之液態樹脂組成物，除了使用 2-辛酮作為有機溶劑而取代乙二醇單丁基醚。採用如在實施例 1 中相同方法測定組成物固含量與溶劑及溶劑的重量比。結果，固含量為 51% 且內含溶劑之量為 96 份。經由採用如在實施例 1 中相同方法分析而

五、發明說明 (35)

測定溶劑。結果，存在甲基乙基酮及 2-辛酮且重量比為 5：95。由此結果計算在組成物中的甲基乙基酮與 2-辛酮之量分別為 5 重量份與 91 重量份。

比較例 3

採用如在實施例 2 中相同方法製備一種可固化之液態樹脂組成物，除了使用環己酮作為有機溶劑而取代乙二醇單丁基醚。採用如在實施例 1 中相同方法測定組成物固含量與溶劑及溶劑的重量比。結果，固含量為 51% 且內含溶劑之量為 96 份。經由採用如在實施例 1 中相同方法分析而測定溶劑。結果，存在甲基乙基酮及環己酮且重量比為 5：95。由此結果計算在組成物中的甲基乙基酮與環己酮之量分別為 5 重量份與 91 重量份。

硬化產物之評估

為了展示本發明組成物之效應，將施用此組成物，乾燥此施用的組成物，且照射此乾燥產物而得到的硬化產物。由如下記述的方法作評估。評估結果展示於表 2。

1. 施用、乾燥、及硬之化條件

在展示於表 2 中的實施例 1 至 4 及比較例 1 至 3 中，使用棒狀塗覆器將組成物施用於基材上而使乾燥後的厚度在 $10\mu\text{m}$ ，在一熱風烤箱之中於 80°C 乾燥三分鐘，使用傳送帶型汞燈，照射劑量為 1 J/cm^2 ，且在評估之前於 25°C 儲

五、發明說明 (36)

存 24 小時。針對風波圖案測試及條紋測試之施用條件將於稍後記述。

2. 基材

在鉛筆硬度測試之中使用玻璃板。取厚度 $188\mu\text{m}$ 的聚對酞酸乙二醇酯(PET)薄膜，使用於鋼絨刮痕抗性評估、黏著性、風波圖案(wind ripple pattern)測試、及條紋測試。

3. 評估方法

鉛筆硬度：

在玻璃基材上硬化的薄膜依據 JIS K5400 評估。

黏著性(%)

依據敘述於 JIS K5400 的一項玻璃紙膠帶十字切割剝離測試，經由在 100 個方形之中殘留的 $1 \times 1\text{mm}$ 方形數目的百分比，評估黏著性。

鋼絨(SW)刮痕抗性：

在薄膜上，使用 #0000 鋼絨，施用 500 g 的負載，以加庫新(Gakushin)型抗磨耗測試機(由 Tester Sangyo 公司製作)往復運動 30 次。經由以肉眼觀察在薄膜之表面上的刮痕情況，評估 SW 刮痕抗性。針對其中未觀察到刮痕的案例評估為"良好的"，其中觀察到 1-10 個刮痕的案例則評估為"尚

五、發明說明 (37)

可的"，且其中觀察到多於 10 個刮痕的案例則評估為"不佳"。

透明度：

經由肉眼觀察而評估透明度。透明度評估為"良好的"或"不佳"。

薄膜均勻性測試：

取 4 cc 的可固化之液態樹脂組成物，逐滴施加在矽晶圓(六英寸)上，此時係以 50 rpm 旋轉晶圓。於 700 rpm 將此組成物施用 20 秒，且在熱風烤箱之中於 80℃ 乾燥三分鐘。使用傳送帶型汞燈，以 1 J/cm^2 的劑量將乾燥產物照射而得到硬化薄膜。以肉眼觀察薄膜之不均勻程度。在一案例中，當在薄膜表面上的反射光呈均勻且未觀察到薄膜的異常現象，則評估為"良好的"；且在另一案例中，當薄膜表面上的反射光呈不均勻且觀察到干涉圖案，或在另一案例中，當在薄膜上出現一或更多外來的材料，或觀察到有異常現象如塗層不均勻或蠕動，則評估為"不佳"。

風波圖案測試：

使用棒狀塗覆器，將可固化之液態樹脂組成物施用於 PET 薄膜上，而使於乾燥之後的厚度為 $10 \mu\text{m}$ 。使用冷風扇(速度：5 m/sec.)，將空氣氣流吹在此施塗組成物之表面二分鐘。於熱風烤箱之中將此組成物於 80℃ 乾燥三分鐘之後

五、發明說明 (38)

，使用傳送帶型汞燈，以 1 J/cm^2 的劑量將此組成物照射而得到硬化薄膜。以肉眼觀察薄膜之不均勻程度。在一案例中，當在薄膜表面上的反射光呈均勻且未觀察到薄膜的異常現象，則評估為"良好的"；且在另一案例中，當薄膜表面上的反射光呈不均勻，或在另一案例中，當在薄膜上出現一或更多外來的材料，或觀察到有異常現象如塗層不均勻或蠕動，則評估為"不佳"。

條紋測試：

取 1 毫升的可固化之液態樹脂組成物，逐滴施加至寬度 10 cm 之 PET 薄膜上。於在室溫下於置二分鐘之後，使用棒狀塗覆器將組成物施塗而使於乾燥之後的厚度在 $10 \mu\text{m}$ ，且在熱風烤箱之中於 80°C 乾燥三分鐘。使用傳送帶型汞燈，以 1 J/cm^2 的劑量將乾燥產物照射而得到硬化薄膜。以肉眼觀察薄膜之不均勻程度。在一案例中，在薄膜上未觀察到棒狀塗覆器痕跡，則評估為"良好的"，在一案例中，其中棒狀塗覆器痕跡在 1 cm 至 3 cm 或更低，則評估為"尚可的"，且在另一案例中，其中棒狀塗覆器痕跡大於 3 cm，則評估為"不佳"。

五、發明說明 (39)

[表 2]

	實施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
可交聯的顆粒(A)							
A-1	49				49		
A-2		80	80			80	80
A-3				80			
丙烯酸酯							
M1	46				46		
M2		18	18	18		18	18
光起始劑							
R1	3	1	1	1	3	1	1
R2	2	1	1	1	2	1	1
有機溶劑(沸點,℃)							
甲基乙基酮(80)	10	5	5		10	5	5
PGMME(120)	90						
EGMBE(170)		91					
PGMPE(150)			91				
PGMEA(146)				96	90		
甲 苯 (111)						91	
2- 辛 酮 (173)							

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

	實施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
環己酮(156)							91
總量	200	196	196	196	200	196	196
固含量(%)	50	51	51	51	50	51	51
硬化產物之性質							
鉛筆硬度	8H	8H	8H	8H	8H	8H	8H
黏著性(%)	100	100	100	100	100	100	100
SW 刮痕抗性	良好的	良好的	良好的	良好的	良好的	良好的	良好的
透明度	良好的	良好的	良好的	良好的	良好的	良好的	良好的
可施用性							
薄膜均勻性	良好的	良好的	良好的	良好的	不佳	不佳	不佳
風波	良好的	良好的	良好的	良好的	不佳	不佳	尚可的
風波	良好的	良好的	良好的	良好的	尚可的	尚可的	尚可的

表 2 中符號說明：

A-1、A-2、A-3：可交聯的顆粒(A)之值為分散液體中可交聯的顆粒的固含量(重量份)

M1：六丙烯酸二異戊四醇酯

M2：異戊四醇四丙烯酸酯

R1：1-羥基環己基苯基酮

R2：2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-嗎福啉基丙酮-1

PGMME：丙二醇單甲基醚

EGMBE：乙二醇單丁基醚

PGMPE：丙二醇單丙基醚

PGMEA：丙二醇甲基醚乙酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (41)

在在表 2 中各成分的數值之單位為重量份。

由表 2 中數據可清楚看出，可固化的液態樹脂組成物之硬化產物有良好的鉛筆硬度、黏著性、鋼絨刮痕抗性、及之透明度。在實施例中 1 至 4 中，本發明可固化之液態樹脂組成物之可施用性，在薄膜均勻性測試、風波圖案測試、及條紋測試上被評估為"良好的"。然而，在此類試驗中，比較例 1 至 3 的組成物之可施用性被評估為"不佳"或"尚可的"在。

本發明之效應

如上所述，本發明可提供一種可固化之液態樹脂組成物，其具有卓越的可施用性，且所產生的薄膜具有絕佳的硬度、刮痕抗性、黏著性、透明度、及薄膜表面外觀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

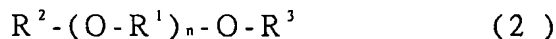
訂

六、申請專利範圍 1

1. 一種可固化之液態樹脂組成物，其中包含：(A) 將至少一種選自由矽、鋁、鎢、鈦、鋅、鎳、銅、錫、銻、及銻所組成類群的元素之氧化物顆粒，黏合至特定的有機化合物所製備之可交聯的顆粒，該特定的有機化合物內含可聚合的不飽和基團及由下式(1)所示的基團，(B)在分子中具有二或更多可聚合的不飽和基團之化合物，及(C)至少一種由以下式(2)中所示的化合物選出的有機溶劑；



其中 X 代表 NH、O(氧原子)、或 S(硫原子)，且 Y 代表 O 或 S；



其中 R^1 代表選自 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、及 $-CH(CH_3)CH_2-$ 的二價有機基團， R^2 與 R^3 代表氫原子或選自帶有 1-4 個碳原子的烷基基團與 CH_3CO- 的單價有機基團，且 n 為 1 或 2。

2. 如申請專利範圍第 1 項的可固化之液態樹脂組成物，其中特定的有機化合物包含由 $-O-C(=O)-NH-$ 所示的基團，及由 $-O-C(=S)-NH-$ 與 $-S-C(=O)-NH-$ 所示的基團中的至少一種。

3. 如申請專利範圍第 1 項的可固化之液態樹脂組成物，其中特定的有機化合物，為帶有矽醇基團或由水解矽醇基團所形成基團之化合物。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的可固化之液態樹脂組成物，其進一步包含(D)，一種除成分(A)、(B)、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 2

及(C)之外的聚合起始劑。

5. 如申請專利範圍第 4 項的可固化之液態樹脂組成物，其中聚合起始劑(D)為一種光起始劑，其中至少包含帶有 1-羥基環己基基團的芳基酮或帶有 N-嗎福啉基基團的芳基酮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線